

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> <b>A61K 7/13, C09B 57/00</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 93/19725</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 14. Oktober 1993 (14.10.93)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP93/00755 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 29. März 1993 (29.03.93)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 42 11 450.0 6. April 1992 (06.04.92) DE P 43 01 818.1 23. Januar 1993 (23.01.93) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Straße 113, D-4000 Düsseldorf (DE). MÖLLER, Hinrich [DE/DE]; Haydnstraße 27, D-4019 Monheim (DE). BÜTTNER, Roswitha [DE/DE]; Kleverstraße 46, D-4000 Düsseldorf (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> AGENTS FOR COLOURING KERATIN-CONTAINING FIBRES <b>(54) Bezeichnung:</b> MITTEL ZUM FÄRBN VON KERATINHALTIGEN FASERN  <b>(57) Abstract</b> <p>The objects of the invention are agents for colouring keratin-containing fibres containing isatine or an isatine derivative and an aminoacid or oligopeptide. In a preferred embodiment, these colorants also contain a physiologically tolerable ammonium or metal salt.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, die Isatin oder ein Isatinderivat und eine Aminosäure oder Oligopeptid enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Färbemittel zusätzlich ein physiologisch verträgliches Ammonium- oder Metallsalz.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröfentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

### Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern

Gegenstand der Erfindung sind Isatine und Aminosäuren oder Oligopeptide enthaltende Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichem Haar. In einer besonderen Ausgestaltung enthalten diese Färbemittel Ammonium- oder Metallsalze.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar farbbintensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B.  $H_2O_2$ , was häufig eine Schädigung der Faser zur Folge hat. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert. Ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

Färbesysteme auf Basis von Isatin oder Isatinderivaten bieten hier eine Alternative. Isatin ist als Direktfarbstoff zum Färben von Keratinfasern alleine oder in Kombination mit Chinonfarbstoffen in der deutschen Offenlegungsschrift DE 36 35 147 beschrieben worden. Die Variationsbreite der erzielbaren Nuancen ist jedoch beschränkt. In den allermeisten Fällen erhält man eine goldfarbene Färbung.

...

Ein anderes Färbeverfahren für keratinische Fasern wird in EP-A 359 465 beschrieben. Hier wird die Färbung mit Hilfe eines aus der Reaktion eines Isatinderivats mit einem Anilinderivat entstehenden Ketimins erzielt. Das Ketimin wird entweder als solches auf keratinische Fasern aufgebracht und entwickelt dort eine Färbung, oder aber eine aus einem Isatinderivat und einem Anilinderivat bestehende Mischung wird auf die Faser aufgebracht und bildet zunächst "in situ" das Ketimin, woraufhin sich auf der Faser die Färbung entwickelt.

Die Färbung wird in beiden Fällen ohne Zusatz von Oxidationsmitteln erzielt. Der katalytische Einfluß des Keratins ist jedoch zur Ausbildung der Färbung zwingend notwendig. Ein weiterer Nachteil ist, daß Anilinderivate dermatologisch und toxikologisch nicht unbedenklich sind.

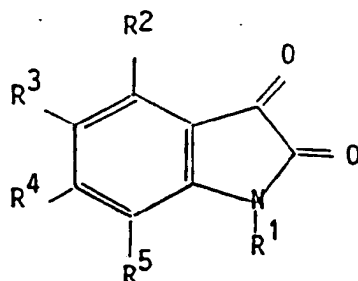
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Färbemittel auf der Grundlage von Isatinderivaten und toxikologisch unbedenklichen aminhaltigen Verbindungen zu finden, wobei auf die Verwendung von Anilinderivaten verzichtet werden soll.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Aminosäuren und Oligopeptide mit Isatinderivaten in Gegenwart von keratinhaltigem Material Farbstoffe bilden, die gut auf keratinhaltige Fasern aufziehen.

Gegenstand der Erfindung sind deshalb Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I

...

- 3 -



(I),

wobei R<sup>1</sup> Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, eine C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Acylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzoylgruppe und R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitrogruppen, Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>N-Gruppen bedeuten, worin R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen darstellen, und zwei benachbarte Gruppen R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> auch eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen können, und mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes wasserlösliches Oligopeptid in einem wasserhaltigen Träger.

Als keratinhaltige Fasern kommen z. B. Wolle, Pelze, Felle und menschliche Haare in Betracht. Obwohl die besten Färbungen an Keratinfasern erzielt werden, können die erfindungsgemäßen Färbemittel prinzipiell auch zum Färben anderer Naturfasern wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Besonders gute Färbeergebnisse erzielt man mit den erfindungsgemäßen Mitteln, wenn im Isatinderivat der Formel I R<sup>1</sup> Wasserstoff

...

ist und R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitrogruppen oder R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>N-Gruppen darstellen, worin R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> Wasserstoff bedeuten. Am vorteilhaftesten ist der Grundkörper Isatin selbst.

Als Aminosäuren kommen alle natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren in Frage, z. B. Arginin, Cystein, Methionin, Prolin, Tyrosin, Valin, Glycin, Glutaminsäure, Histidin, Asparaginsäure, Alanin, Tryptophan, Cystin, Lysin, Hydroxyprolin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Serin, Threonin, Ornithin, Asparagin, Glutamin, 3-Aminopropionsäure, 6-Aminocapronsäure und deren Gemische, die z. B. durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen zugänglich sind.

Dabei spielt es keine Rolle, ob die natürlichen L-Aminosäuren oder ein Gemisch aus D- und L-Aminosäuren verwendet werden; es können auch D-Aminosäuren verwendet werden. Es muß auch nicht zwischen sauer und alkalisch reagierenden Aminosäuren entschieden werden.

Vorzugsweise ist in den erfindungsgemäßen Färbemitteln neben einem Isatinderivat der Formel I jedoch mindestens eine der  $\alpha$ -Aminosäuren enthalten, vorzugsweise aus der Gruppe Arginin, Cystein, Methionin, Prolin, Tyrosin, Valin, Glycin, Glutaminsäure, Histidin, Asparaginsäure, Alanin, Tryptophan, Cystin, Lysin, Hydroxyprolin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Serin, Ornithin und Threonin enthalten.

Geeignete Oligopeptide sind alle aus natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren aufgebauten Oligopeptide. Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Ohne Ein-

...

- 5 -

schränkung sind z. B. zu nennen: Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Collagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide.

Mit den zur Verfügung stehenden Aminosäuren und Oligopeptiden läßt sich ein breites Farbspektrum abdecken. Zur Farbnuancierung kann jedoch auch eine Mischung von verschiedenen Aminosäuren oder Oligopeptiden verwendet werden.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist deshalb ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, das neben einem Isatinderivat der Formel I mindestens eine  $\alpha$ -Aminosäure, vorzugsweise eine aus der oben genannten Gruppe, enthält.

Besonders gute Färbeergebnisse erzielt man, wenn die erfindungsgemäßen Färbemittel zusätzlich bestimmte Ammonium- oder Metallsalze enthalten.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, die zusätzlich mindestens ein Salz ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Titan-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- und Gadoliniumsalze enthalten.

Die Salze sollten in den zum Einsatz kommenden Mengen physiologisch verträglich sein.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind deshalb Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, wobei als Salze die Halogenide, Nitrate, Nitrite, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Sulfate, Carbonate, Succinate, Phosphate,

...

Phosphonate oder Sulfonate von Ammoniumionen bzw. der oben aufgeführten Metalle enthalten sind.

Besonders bevorzugt sind Färbemittel, die Salze ausgewählt aus der Gruppe Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat, Lithiumbromid, Magnesiumchlorid und -sulfat, Calciumchlorid und -gluconat, Strontiumchlorid und -nitrat, Aluminiumchlorid und -lactat, Zinkchlorid und -sulfat, Kupfer-(II)-chlorid und -sulfat und Lanthannitrat enthalten.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen intensive Färbungen mit einem großen Nuancenspektrum. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes wasserlösliches Oligopeptid in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Haarfärbemittel mindestens ein Salz ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Titan-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- und Gadoliniumsalze, in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 2 bis 15 mMol, bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

...



- 7 -

Geeignete wasserhaltige Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele, oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie z. B. Shampoos, oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Übliche Bestandteile solcher Zubereitungen sind z. B. Netz- und Emulgiermittel, wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, z. B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkylglycoside, Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, an Fettsäuren, an Alkylphenole, an Sorbitanfettsäureester, an Fettsäurepartialglyceride und Fettsäurealkanolamide. Verdickungsmittel, z. B. Fettalkohole, Fettsäuren, Paraffinöle, Fettsäureester und andere Fettkomponenten in emulgierter Form. Wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummen, z. B. Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Guar-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen und Pektin, biosynthetische Gummen, z. B. Xanthan-Gummi und Dextrane, synthetische Gummen, z. B. Agar-Agar und Algin, Stärke-Fraktionen und -Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, modifizierte Cellulosemoleküle, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide, z. B. Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon, haarpflegende Zusätze, wie z. B. wasserlösliche kationische, anionische, amphotere oder zwitterionische Polymere, Pantothersäure, Vitamine, Pflanzenextrakte oder Cholesterin, Elektrolyt- und Puffersalze, pH-Stellmittel, Komplexbildner und Parfümöle sowie Reduktionsmittel zur Stabilisierung der Inhaltsstoffe, z. B. Ascorbinsäure.

Der pH-Wert der Zubereitung liegt entweder im Bereich des sich für die jeweilige Aminosäure, Aminosäuremischung bzw. Oligopeptid oder Oligopeptidmischung spontan einstellenden pH-Wertes, er kann aber

...

auch auf einen Wert zwischen 3 und 10 eingestellt werden, vorzugsweise liegt der pH-Wert bei ca. 6. Dabei ist zu beachten, daß die Farbnuance in einigen Fällen pH-abhängig ist.

Für die Konfektionierung der Ammonium- oder Metallsalz-haltigen Färbemittel gibt es mehrere Möglichkeiten. Die drei Basisbestandteile Isatinderivat, Aminosäure (bzw. Oligopeptid) und Salz können gemeinsam in einer wasserhaltigen Zubereitung oder aber auch in zwei oder drei voneinander getrennten wasserhaltigen Zubereitungen enthalten sein.

In der folgenden Darstellung steht I für Isatinderivat, A für Aminosäure (bzw. Oligopeptid), S für Salz:

- 1) Konfektionierung in einem Behälter: I + A + S
- 2) Konfektionierung in zwei Behältern:
  - a) Behälter 1 : I + S, Behälter 2 : A
  - b) Behälter 1 : A + S, Behälter 2 : I
  - c) Behälter 1 : A + I, Behälter 2 : S

Bei jeder der drei Konfektionierungsvarianten 2a), 2b) und 2c) können die Komponenten vor der Anwendung auf dem Haar zusammengemischt werden oder aber nacheinander auf das Haar aufgebracht werden.

Bei einer getrennten Applikation auf dem Haar bestehen die beiden Möglichkeiten, zunächst den Inhalt des Behälters 1 und anschließend den Inhalt des Behälters 2 auf das Haar aufzutragen oder aber zuerst den Inhalt des Behälters 2 und anschließend den Inhalt des Behälters 1 aufzutragen.

- 3) Konfektionierung in drei Behältern:  
Behälter 1 : I, Behälter 2 : A, Behälter 3 : S.

...

Die drei Komponenten I, A und S können in einer beliebigen Reihenfolge nacheinander auf das Haar aufgebracht werden, sie können aber auch kurz vor der Anwendung zusammengemischt werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, zunächst nur zwei der drei Komponenten I, A und S zusammenzumischen, diese Mischung auf das Haar aufzubringen, um dann erst die dritte Komponente hinzuzugeben.

Bevorzugt sind die Konfektionierungen in einem oder in zwei Behältern. Bei einer Konfektionierung in zwei Behältern ist die Variante 2c) bevorzugt, wobei die Haare mit der Salz-Zubereitung vorbehandelt werden.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

...

### Beispiele

#### Erfindungsgemäße Färbemittel ohne Ammonium- oder Metallsalz

##### Beispiel 1

Es wurden wäßrige Lösungen bzw. Aufschlämmungen von jeweils 2 Gew.-% Isatin mit 2 Gew.-%  $\alpha$ -Aminosäure bzw. mit dem Tripeptid Glutathion bereitet und darin zu 90 % ergraute, aber nicht besonders vorbehandelte Haarsträhnen 2 Stunden lang bei 45 °C eingebracht. Es wurden folgende Färbungen erzielt:

Tabelle 1

Aminosäure	Nuance	pH-Wert
L-Arginin	rot	9,2
L-Lysin	rot	8,9
L-Cystein	orangebraun	4,2
L-Methionin	orangerot	4,6
L-Tyronin	goldorange	3,6
L-Valin	rotorange	4,7
L-Glycin	orangerot	5,7
L-Glutaminsäure	orangerot	3,4
L-Histidin	orangerot	6,7
L-Asparaginsäure	braunorange	3,2
L-Alanin	braunorange	5,6
DL-Tryptophan	goldbraun	4,8
L-Cystin	goldorange	4,9
L-Leucin	orangerot	6,3
L-Isoleucin	orangerot	5,0
DL-Phenylalanin	goldbraun	4,9
DL-Serin	orangerot	5,1
DL-Threonin	orangerot	4,8
L-Hydroxyprolin	grünblau	5,8
L-Prolin	blau	4,6
L-Glutathion	orangerot	2,6

Die in der Tabelle angegebenen pH-Werte wurden gegen Ende der Reaktion des Isatins mit der jeweiligen Aminosäure bzw. dem Glutathion gemessen.

...

Beispiel 2

Es wurde folgendes Färbemittel zur Anwendung auf dem Haar bereitet:

Johannisbrotkernmehl	2,0 g
Natriumacetat	1,0 g
Ascorbinsäure	1,0 g
Fettalkohol-C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -sulfat, Natriumsalz	1,0 g
Isatin	2,0 g
L-Prolin	0,5 g
DL-Tryptophan	1,5 g
Wasser	ad 100 g

Das Färbemittel wurde auf hellblondes Naturhaar aufgetragen und dort 2 Stunden lang bei 36 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet. Es resultierte eine naturbraune Farbe.

...

Erfindungsgemäße Färbemittel mit Ammonium- oder MetallsalzBeispiel 3

## Herstellung einer Färbelösung:

Es wurde eine Aufschlammung von 1 mMol Isatin und 1 mMol Aminosäure bzw. Oligopeptid in 100 ml Wasser bereitet. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthielten zusätzlich 1 mMol Ammonium- oder Metallsalz (Ausnahme: im Falle von  $AlCl_3$  und Al-lactat wurde zwischen 0,05 und 1 mMol variiert). In einigen Fällen wurde der Färbelösung 1 mMol Natriumacetat (NaAc), Kaliumacetat (KAc) oder Na-glykolat zugesetzt.

Die Aufschlammung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt. In diese Färbelösung wurden zu 90 % ergraute, nicht vorbehandelte Menschenhaare eingebracht. Die jeweiligen Färbetemperaturen, Färbezeiten, Farbnuancen und Farbtiefen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

-	:	keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
(+)	:	schwache Intensität
+	:	mittlere Intensität
+(+)	:	mittlere bis starke Intensität
++	:	starke Intensität
++(+)	:	starke bis sehr starke Intensität
+++	:	sehr starke Intensität

Tabelle 2

Aminosäure (bzw. Oligopeptid)	Salze*	Färbetemperatur (in °C)	Färbezeit (in Stunden)	Färbenuance	Farbtiefe
L-Prolin	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	2,0	dunkelviolet	+++
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	0,5	violet	+
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	35	0,5	violet	+
L-Arginin	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	35	0,5	violetrot	++(+)
	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	35	0,5	rotviolet	++(+)
	MgCl <sub>2</sub>	35	0,5	rotviolet	+
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	0,5	violetrot	++
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	35	0,5	violetrot	+
	CaCl <sub>2</sub>	40	0,5	rosarot	+
	CaCl <sub>2</sub>	35	0,5	orangerot	+
L-Tryptophan	AlCl <sub>3</sub> (0,5 mMol)	40	2,0	dunkelbraun	++
	AlCl <sub>3</sub> (0,5 mMol)	35	0,5	mittelrotbraun	+
	AlCl <sub>3</sub> (0,05 mMol)	35	0,5	mittelrotbraun	+

...



Fortsetzung T a b e l l e 2

Aminosäure (bzw. Oligopeptid)	Salze*	Färbetemperatur (in °C)	Färbezeit (in Stunden)	Färbenuance	Farbtiefe
L-Tryptophan	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NaAc	40	0,5	rotbraun	++
	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NaAc	35	0,5	rotbraun	+
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaAc	40	0,5	schwarzviolett	+++
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaAc	40	0,5	dunkelviolett	++
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaAc	35	0,5	braunorange	+
	Al-lactat NaAc	35	0,5	mittelbraun	+(+)
	(0,25 mMol)				
	Al-lactat NaAc	35	0,5	mittelbraun	+(+)
	(0,05 mMol)				
	Al-lactat	35	0,5	rotbraun	++
L-Tyrosin	Al-lactat KAc	35	0,5	mittelbraun	++
	ZnCl <sub>2</sub>	35	0,5	gelbgrün	(+)
	Na-glykolat	35	0,5	gelbgrün	+
	ZnCl <sub>2</sub> NaAc	40	0,5	kupfer	+
	ZnCl <sub>2</sub> NaAc	35	0,5	kupfer	+(+)
	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NaAc	40	0,5	braunorange	+
	Al-lactat NaAc	40	0,5	gelbbraun	+
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaAc	35	0,5	olivgrün	+
	ZnCl <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> Ac	35	0,5	braunge lb	+
	CaCl <sub>2</sub> NaAc	35	0,5	braunge lb	+
L-Dopa	ZnCl <sub>2</sub> NaAc	35	0,5	orangege lb	+(+)
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaAc	35	0,5	gelborangebraun	+

\* Wenn nicht anders angegeben, 1 mMol eines jeden aufgeführten Salzes pro 100 ml Wasser.

...

Beispiel 4

Folgendes Färbemittel wurde zur Anwendung auf dem Haar bereitet:

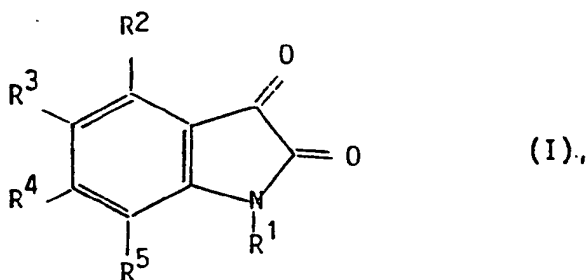
Johannisbrotkernmehl	2,0 g
Natriumacetat	1,0 g
Ascorbinsäure	1,0 g
Fettalkohol C <sub>12/18</sub> -sulfat, Na-salz	1,0 g
Isatin	13 mMol
L-Prolin	3,25 mMol
L-Tryptophan	9,75 mMol
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0 g
Wasser	ad 100 g

Das Färbemittel wurde auf hellblondes Naturhaar aufgetragen und dort 2 Stunden bei 35°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet. Es resultierte eine naturbraune Nuance.

...

### Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I,



wobei R<sup>1</sup> Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, eine C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Acylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzoylgruppe und R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitrogruppen, Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>N-Gruppen bedeuten, worin R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen darstellen und zwei benachbarte Gruppen R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> auch eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen können, und mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes wasserlösliches Oligopeptid in einem wasserhaltigen Träger.

2. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Isatinderivat der Formel I R<sup>1</sup> Wasserstoff ist und R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitrogruppen oder R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>N-Gruppen darstellen, worin R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> Wasserstoff bedeuten.

...

3. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I Isatin ist.
4. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 3 enthaltend mindestens eine  $\alpha$ -Aminosäure, vorzugsweise aus der Gruppe Arginin, Cystein, Methionin, Prolin, Tyrosin, Valin, Glycin, Glutaminsäure, Histidin, Asparaginsäure, Alanin, Tryptophan, Cystin, Lysin, Hydroxyprolin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Serin, Ornithin, Threonin.
5. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 4, enthaltend zusätzlich mindestens ein Salz ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Titan-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- und Gadoliniumsalze,
6. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze Halogenide, Nitrate, Nitrite, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Sulfate, Carbonate, Succinate, Phosphate, Phosphonate oder Sulfonate sind.
7. Mittel nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze ausgewählt sind aus der Gruppe Ammoniumcarbonat-, -chlorid und -acetat, Lithiumbromid, Magnesiumchlorid und -sulfat, Calciumchlorid und -gluconat, Strontiumchlorid und -nitrat, Aluminiumchlorid und -lactat, Zinkchlorid und -sulfat, Kupfer-(II)-chlorid und -sulfat und Lanthannitrat.

...

8. Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes wasserlösliches Oligopeptid in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.
9. Haarfärbemittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein Salz ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Titan-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- und Gadoliniumsalze, in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 2 bis 15 mMol, bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, enthalten ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00755

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 A61K7/13; C09B57/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5 A61K ; C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB, A, 2 181 750 (L'OREAL) 29 April 1987 cited in the application & de 3635147 see the whole document	1
A	DATABASE WPIL Week 4389, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-314090 & JP, A, 1 233 210 (KAO CORP) 19 September 1989 see abstract	1-9
A	FR, A, 2 252 841 (HENKEL KGAA) 27 June 1975 see the whole document	1-4
-/-		

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 June 1993 (07.06.93)

Date of mailing of the international search report  
22 June 1993 (22.06.93)

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 93/00755

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, A, 2 716 671 (HENKEL KGAA) 19 October 1978 see claims -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300755  
SA 71816

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

07/06/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2181750	29-04-87	FR-A- 2588473	17-04-87
		BE-A- 905607	16-04-87
		CA-A- 1274178	18-09-90
		CH-A- 673944	30-04-90
		DE-A- 3635147	16-04-87
		JP-A- 62093218	28-04-87
		US-A- 4750908	14-06-88
FR-A-2252841	27-06-75	JP-C- 874062	29-07-77
		JP-A- 50088240	15-07-75
		JP-B- 51047778	16-12-76
		CA-A- 1062617	18-09-79
		DE-A, C 2455376	05-06-75
		GB-A- 1460952	06-01-77
		US-A- 3993436	23-11-76
DE-A-2716671	19-10-78	None	

EPO F RM P007

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82



<b>I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 A61K7/13; C09B57/00		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	A61K ; C09B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	GB,A,2 181 750 (L'OREAL) 29. April 1987 in der Anmeldung erwähnt & de3635147 siehe das ganze Dokument ---	1
A	DATABASE WPIL Week 4389, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-314090 & JP,A,1 233 210 (KAO CORP) 19. September 1989 siehe Zusammenfassung ---	1-9
A	FR,A,2 252 841 (HENKEL KGAA) 27. Juni 1975 siehe das ganze Dokument ---	1-4
-/--		
<p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts	
07. JUNI 1993	22. 06. 93	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	COUCKUYT P.J.R.	

## III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,2 716 671 (HENKEL KGAA) 19. Oktober 1978 siehe Ansprüche -----	1

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9300755  
SA 71816

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07/06/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-2181750	29-04-87	FR-A- 2588473	17-04-87
		BE-A- 905607	16-04-87
		CA-A- 1274178	18-09-90
		CH-A- 673944	30-04-90
		DE-A- 3635147	16-04-87
		JP-A- 62093218	28-04-87
		US-A- 4750908	14-06-88
FR-A-2252841	27-06-75	JP-C- 874062	29-07-77
		JP-A- 50088240	15-07-75
		JP-B- 51047778	16-12-76
		CA-A- 1062617	18-09-79
		DE-A, C 2455376	05-06-75
		GB-A- 1460952	06-01-77
		US-A- 3993436	23-11-76
DE-A-2716671	19-10-78	Keine	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**